

## Method of producing a green protecting coating on copper-containing materials.

**Publication number:** EP0492566

**Publication date:** 1992-07-01

**Inventor:** HOVELING STEFAN DIPL-ING (DE)

**Applicant:** KABELMETAL AG (DE)

**Classification:**

**- international:** C22F1/08; C22F1/00; C23C22/00; C23C22/52;  
E04D3/30; C22F1/08; C22F1/00; C23C22/00;  
C23C22/05; E04D3/24; (IPC1-7): C23C22/52; E04D3/30

**- european:** C23C22/52; E04D3/30

**Application number:** EP19910122083 19911221

**Priority number(s):** DE19904041854 19901224; JP19920035288 19920221;  
US19920894104 19920605

**Also published as:**



US5376190 (A1)  
JP5271953 (A)  
DE4041854 (A1)  
EP0492566 (B1)

**Cited documents:**



DE1960960  
US3669766  
JP2204558

**Report a data error here**

**Abstract of EP0492566**

Under normal atmospheric conditions, a uniform green covering layer, the so-called patina, forms on inclined copper surfaces only after exposure to the weather for many years. There has long been a desire to effect preweathering of the surface of semifinished products consisting of copper in the works on a large industrial scale, closely simulating the natural green patination. The method according to the invention for producing an artificial green protective and covering layer comprises first roughening the surface of degreased strip or sheet in a controlled manner by a mechanical treatment. In a further step of the method, the roughened surface of the strip or sheet is then treated in continuous flow with a suitable chemical reaction solution for green patination. After the chemical treatment, the strip or sheet is stored in its final dimensions for some time in an air-conditioned room.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 492 566 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91122083.8**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23C 22/52, E04D 3/30**

(22) Anmeldetag: **21.12.91**

(30) Priorität: **24.12.90 DE 4041854**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.07.92 Patentblatt 92/27**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **KM-KABELMETAL  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 33 20 Klosterstrasse 29  
W-4500 Osnabrück(DE)**

(72) Erfinder: **Hoveling, Stefan, Dipl.-Ing.  
An der Wihokirche 6c  
W-4500 Osnabrück(DE)**

(54) Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem Halbzeug.

(57) Unter üblichen atmosphärischen Einflüssen bildet sich auf geneigten Oberflächen aus Kupfer erst nach jahrelanger Bewitterung eine gleichmäßige grüne Deckschicht, die sogenannte Patina. Es besteht schon lange der Wunsch, in großtechnischem Maßstab eine werkseitige Vorbewitterung der Oberfläche von aus Kupfer bestehendem Halbzeug durchzuführen, die der natürlichen Grünpatinierung sehr ähnlich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer künstlichen grünen Schutz- und Deckschicht besteht darin, die Oberfläche von entfetteten Bändern oder Blechen zunächst durch eine mechanische Behandlung gezielt aufzurauen. In einem weiteren Verfahrensschritt wird dann die aufgeraute Oberfläche der Bänder oder Bleche im kontinuierlichen Durchlauf mit einer geeigneten chemischen Reaktionslösung zur Grünpatinierung behandelt. Nach der chemischen Behandlung werden die Bänder oder Bleche in Fertigabmessungen in einem klimatisierten Raum einige Zeit ausgelagert.

EP 0 492 566 A1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur großtechnischen Herstellung einer der natürlichen grünfarbigen Patina ähnlichen Schutz- und Deckschicht auf aus Kupfer bestehenden gewalzten Bändern oder Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenverkleidung.

Unter normalen atmosphärischen Einflüssen bildet Kupfer auf seiner Oberfläche erst nach einem relativ langen Zeitraum und auch nur unter bestimmten Bedingungen eine grün- bis türkisfarbene Schutzschicht, die sogenannte Patina. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser natürlichen Patina ist beispielsweise von folgenden Parametern abhängig:

- Zusammensetzung der Atmosphäre (Feuchtigkeit, Verunreinigungsgehalt)
- Beanspruchung durch feste Teilchen (Sand, Staub)
- Umgebungstemperatur
- Neigung der Oberfläche der Kupferbauteile
- Lage zur Hauptwetterrichtung

So sind in der Veröffentlichung des Deutschen Kupfer-Instituts "Chemische Färbung von Kupfer und Kupferlegierungen" für die verschiedenen atmosphärischen Einflüsse folgende Zeiten für die Ausbildung einer natürlichen Patina angegeben:

- In Meeresluft nach etwa 6 Jahren
- In Großstadt- und Industriatmosphäre nach etwa 5 bis 8 Jahren
- In normaler Stadtatmosphäre nach etwa 8 bis 12 Jahren.

Die entstandene Patina schützt das Kupferbauteil wirkungsvoll vor weiteren Witterungseinflüssen, so daß sich die Abtragungsrate des Kupfers mit Erreichen der höchsten Basizität der Patina dem Wert Null nähert. Es ist daher auch nicht überraschend, daß sich schon frühzeitig Praktiker mit der Erforschung und Nachahmung dieser Schutzschicht befaßt haben. So ist die künstliche Grünpatinierung von Kunstgegenständen, wie beispielsweise Statuen und Gefäßen, mittels der Tüpfeltechnik schon seit langer Zeit bekannt.

Weiterhin gibt es eine Reihe von reaktionsfähigen Patinierungslösungen, die in Spritz- oder Bürstechnik auch auf größere Flächen, wie z. B. Dachabdeckungen, in mehreren Arbeitsgängen aufgetragen werden. Bekannt ist es ebenfalls, Einzelbleche aus Kupfer für die Dachabdeckung vorab mit einer Patinierungslösung zu behandeln.

Der Nachteil der bisher bekannten Verfahren ist darin zu sehen, daß sie entweder nur in aufwendiger Handarbeit oder nur für begrenzte Flächen angewendet werden können und damit für eine großtechnische Fertigung zu unwirtschaftlich sind.

Schließlich ist noch ein Verfahren bekannt, bei dem patinafarbene Kunststoffschichten auf für die Dachabdeckung und Fassadenverkleidung vorgesehenen Kupferbändern aufgebracht werden. Nach-

teilig an diesem Verfahren ist, daß die aufgetragenen Schichten sehr leicht abplatzen und daß dann der Selbstheilungsmechanismus der natürlichen Patina fehlt. Hinzu kommt, daß die notwendigen Verarbeitungstechniken, wie Löten oder Abkanten, nur eingeschränkt durchführbar sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs erwähnten Art anzugeben, mit dem auf der Oberfläche von aus Kupfer bestehendem Halbzeug in großtechnischem Maßstab eine grüne, festhaftende, der natürlichen Patina sehr ähnliche Deckschicht erzeugt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Kombination der im Anspruch 1 genannten Verfahrensmaßnahmen gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen insbesondere darin, daß durch die kontinuierliche Fertigung

- eine äußerst gleichmäßige Vorbehandlung sämtlicher Bänder und Bleche erreicht wird; diese ist eine wichtige Voraussetzung für eine künstliche Grünpatinierung mit einheitlicher Farbgebung,
- variable Fertiglängen ohne Schneidabfall möglich sind,
- keine Farbänderungen an den Band- oder Blechenden auftreten können,
- keine Ausfälle des Schleifbands durch hochstehende Band- oder Blechenden entstehen,
- eine gezielte Ansteuerung, beispielsweise des Schleifbands, durch die Bandmitten- oder Bandkantenregelung möglich ist.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten künstlich grünpatinierten Bänder oder Bleche aus Kupfer Schutzschichten mit hervorragender Haftfestigkeit aufweisen. Sogar die bei der Montage von Dachabdeckungen und Fassadenverkleidungen häufig unvermeidlichen Fingerspuren bleiben auf der grünpatinierten Oberfläche weitgehend unauffällig.

In weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß die aufgetragene Schutz- und Deckschicht als Katalysator für die sich allmählich ausbildende natürliche Patina wirkt, daß heißt, die künstliche Schutzschicht wandelt sich unter atmosphärischen Einflüssen im Laufe der Zeit in eine natürliche Patina um. Vorzugsweise besteht die Schutz- und Deckschicht aus Kupferoxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und einem im wesentlichen kupferfreien Metallsalz. Das Flächengewicht der vollständig reagierten Schutzschicht beträgt nach der Auslagerung 180 bis 680  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , wobei der Bereich von 330 bis 525  $\text{mg}/\text{dm}^2$  bevorzugt ist.

Anhand eines Ausführungsbeispiels soll die Erfindung im folgenden noch weiter erläutert werden.

Ein kaltgewalztes 1000 mm breites Band aus

SF-Kupfer gemäß DIN 1787 mit einer Dicke von 0,7 mm wird zunächst in einer Durchlaufeinrichtung entfettet. Unmittelbar anschließend wird das Kupferband zur gezielten Vergrößerung der Oberfläche, beispielsweise um den Faktor 2, zunächst durch eine Bandschleifmaschine gefahren, die z. B. mit einem oder mehreren Schleifbändern der Körnung 40 bis 60 sowie gegebenenfalls mit einer zusätzlichen Bürsteinrichtung versehen ist. Die installierte Bandmitten- oder Bandkantenregelung sorgt für eine genaue Positionierung des Kupferbands gegenüber dem Schleifband. Danach durchläuft das Kupferband noch ein Duowalzgerüst, dessen Walzen vorzugsweise in Richtung der Walzenachse aufgerauhte bzw. texturierte Oberflächen aufweisen. In Linie durchläuft das Kupferband anschließend eine Sprüh- und Abquetscheinrichtung, in der die chemische Reaktionslösung zur Grünpatinierung gleichmäßig auf die Oberfläche aufgebracht wird. Nach Aufbringen der Reaktionslösung wird das Kupferband durch eine mitlaufende Querteilschere in Fertiglängen je nach Kundenanforderungen eingeteilt. Das einseitig beschichtete Kupferband oder -blech wird in Gestelle vereinzelt und die Gestelle werden dann 6 bis 48 Stunden in einem klimatisierten Raum bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % ausgelagert. Um die Ausbildung der Schutzschicht auf dem Kupfer in dem klimatisierten Raum zu beschleunigen, kann entweder zusätzlich eine elektrische Spannung angelegt oder gasförmige Reaktionsmedien eingeleitet werden. Nach der Auslagerung wurde das Flächengewicht der Schutz- und Deckschicht von einigen Probestücken bestimmt. Es betrug durchschnittlich etwa 430 mg/dm<sup>2</sup>.

An dem künstlich grünpatinierten Kupferband können anschließend die für die Verwendung im Baubereich notwendigen Biege- und Abkantoperationen durchgeführt werden, ohne daß Beschädigungen oder großflächige Ablösungen der Schutz- und Deckschicht auftreten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht auf aus Kupfer bestehenden gewalzten Bändern oder Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenverkleidung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensmaßnahmen:

- Die Oberfläche von entfetteten Bändern oder Blechen wird zunächst durch eine mechanische Behandlung aufgerauht.
- Die Bänder oder Bleche werden dann mit einer an sich bekannten chemischen Reaktionslösung zur Grünpatinierung im kontinuierlichen Durchlauf behandelt.

- Die chemisch behandelten Bänder oder Bleche werden anschließend in einem klimatisierten Raum ausgelagert.

2. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mechanische Behandlung kontinuierlich durch Schleifen und/oder Bürsten oder Rauwalzen vorgenommen wird.
3. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche des Kupferbands durch die mechanische Behandlung um den Faktor 1,1 bis 5 vergrößert wird.
4. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupferband von einer Abzugsvorrichtung zu einer Aufwickelvorrichtung gezogen wird, wobei zwischen Kupferband und dem Schleifband und/oder den Bürsten ein definierter Anpreßdruck eingestellt wird.
5. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schicht aus Kupferoxid und einem im wesentlichen kupferfreien Metallsalz besteht.
6. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Flächengewicht der Schicht 180 bis 680 mg/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 330 bis 525 mg/dm<sup>2</sup> beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die chemisch behandelten Bänder oder Bleche bei einer im Bereich zwischen 15 und 35 °C liegenden Temperatur und einer Luftfeuchtigkeit zwischen 70 und 100 % ausgelagert werden.
8. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Auslagerung der chemisch behandelten Bänder oder Bleche durch Anlegen einer Spannung oder durch Zugabe von gasförmigen Reaktionsmitteln beschleunigt wird.
9. Verfahren zur Herstellung einer grünen Schutz- und Deckschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das

Kupferband entweder nach dem mechanischen Behandlungsschritt oder nach dem Auftragen der Reaktionslösung kontinuierlich auf die benötigten Längen quereingeteilt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 2083

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Y	DE-A-1 960 960 (KABUSHIKI KAISHA OHBAYASHI GUMI) * Ansprüche 1,9,10 *	1,2,7,8	C23C22/52 E04D3/30
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 499 (M-1042)31. Oktober 1990 & JP-A-2 204 558 ( FURUKAWA ELECTRIC CO LTD ) 14. August 1990 * Zusammenfassung *	1,2,7,8	
A	US-A-3 669 766 (MITSUNOSUKE FUKAWA)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C23C E04D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 21 APRIL 1992	Prüfer LANDAIS A.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1500 (03.92) (P0400)

THIS PAGE BLANK (USPTO)